

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001307545 A**

(43) Date of publication of application: **02.11.01**

(51) Int. Cl. **H01B 1/06**
C08J 3/24
C08J 5/18
C08K 3/32
C08K 7/14
C08L 71/02
C08L 83/04
H01M 8/02
H01M 8/10

(21) Application number: **2000249319**

(22) Date of filing: **21.08.00**

(30) Priority: **17.09.99 JP 11264066**
16.02.00 JP 2000038727

(71) Applicant: **NATL INST OF ADVANCED
INDUSTRIAL
SCIENCE & TECHNOLOGY
METIHONMA ITARU SEKISUI
CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **HONMA ITARU
NOMURA SHIGEKI
SUGIMOTO TOSHIYA
NISHIKAWA OSAMU**

(54) **PROTON CONDUCTIVE FILM, ITS
MANUFACTURING METHOD, AND FUEL CELL
USING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a proton conductive film excellent in heat resistance, durability, and proton conductivity even at high temperatures, its manufacturing method, and a fuel cell using it.

SOLUTION: This proton conductive film comprises

an organic material (A), a three-dimensional crosslinking structure having metal-oxygen bonds (B), a proton conductivity imparting agent (C), and water (D). (i) The organic material (A) has the number average molecular weight of 56-30,000 and four or more linked carbon atoms in a main chain, and additionally, (ii) the organic material (A) and the three-dimensional crosslinking structure (B) are joined by covalent bonds.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-307545
(P2001-307545A)

(43) 公開日 平成13年11月2日 (2001.11.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/24	CFH	C 0 8 J 3/24	CFHZ 4 F 0 7 1
	CEZ	5/18	CEZ 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/32		C 0 8 K 3/32	5 G 3 0 1
7/14		7/14	5 H 0 2 6
審査請求 未請求 請求項の数21 OL (全 19 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-249319(P2000-249319)

(22) 出願日 平成12年8月21日 (2000.8.21)

(31) 優先権主張番号 特願平11-264066

(32) 優先日 平成11年9月17日 (1999.9.17)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-38727(P2000-38727)

(32) 優先日 平成12年2月16日 (2000.2.16)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 301000011

経済産業省産業技術総合研究所長
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 100106596

弁理士 河備 健二

(71) 出願人 598134215

本間 格

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技
術院電子技術総合研究所内

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性や耐久性に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示すプロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池の提供。

【解決手段】 有機物質(A)、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)、プロトン伝導性付与剤(C)、及び水(D)を含有するプロトン伝導性膜であって、(i)有機物質(A)は、56~30000の数平均分子量を有し、かつ主鎖に少なくとも4個の連結した炭素原子をもち、さらに、(ii)有機物質(A)と3次元架橋構造体(B)とは、共有結合により結合していることを特徴とするプロトン伝導性膜により提供。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機物質(A)、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)、プロトン伝導性付与剤(C)、及び水(D)を含有するプロトン伝導性膜であって、(i)有機物質(A)は、56~30000の数平均分子量を有し、かつ主鎖に少なくとも4個の連結した炭素原子をもち、さらに、(ii)有機物質(A)と3次元架橋構造体(B)とは、共有結合により結合していることを特徴とするプロトン伝導性膜。

【請求項2】 有機物質(A)は、ポリエーテル類であることを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項3】 有機物質(A)は、ポリテトラメチレンオキシドであることを特徴とする請求項2に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項4】 有機物質(A)は、ポリメチレン類であることを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項5】 有機物質(A)は、オクタメチレンであることを特徴とする請求項4に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項6】 有機物質(A)は、さらに、主鎖に4個未満の連結した炭素原子をもつ保水性樹脂(E)を含有することを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項7】 保水性樹脂(E)は、ポリエチレンオキシドであることを特徴とする請求項6に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項8】 有機物質(A)は、ポリテトラメチレンオキシドとポリエチレンオキシドとの混合物であることを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項9】 3次元架橋構造体(B)は、ケイ素-酸素結合により形成されていることを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項10】 プロトン伝導性付与剤(C)は、無機固体酸であることを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項11】 無機固体酸は、タングストリン酸であることを特徴とする請求項10に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項12】 プロトン伝導性付与剤(C)は、有機物質(A)および3次元架橋構造体(B)の合計量100重量部に対して5~500重量部含むことを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項13】 水(D)は、プロトン伝導性膜全量に対して1~60重量%含むことを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項14】 さらに、補強剤(F)を含有することを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項15】 補強剤(F)は、ガラス繊維であるこ

とを特徴とする請求項14に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項16】 有機物質(A)、3次元架橋構造体(B)を形成する加水分解性無機化合物、及びプロトン伝導性付与剤(C)を混合した混合物を含む反応系を調製し、それを製膜する工程と、該製膜された反応系中に、水蒸気又は液体の水(D)を存在させることによりゾルゲル反応を行い、膜中に金属-酸素結合による3次元架橋構造体(B)を形成させる工程とを含む、ことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項17】 有機物質(A)、3次元架橋構造体(B)を形成する加水分解性無機化合物、及びプロトン伝導性付与剤(C)を混合した混合物を含む反応系を調製し、それを製膜する工程と、該製膜された反応系中に、水蒸気又は液体の水(D)及び炭素原子4以下のアルコール蒸気又は液体のアルコールを存在させることによりゾルゲル反応を行い、膜中に金属-酸素結合による3次元架橋構造体(B)を形成させる工程とを含む、ことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項18】 有機物質(A)と3次元架橋構造体(B)を形成する加水分解性無機化合物とを有機溶媒(G)中で混合することを特徴とする請求項16又は17に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項19】 有機溶媒(G)に、さらに、比誘電率が20以上で、かつ沸点が100℃以上の化合物(H)を加えることを特徴とする請求項18に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項20】 比誘電率が20以上で、かつ沸点が100℃以上の化合物(H)は、炭酸エチレン、炭酸プロピレンまたは炭酸ブチレンから選ばれることを特徴とする請求項19に記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項21】 請求項1~15のいずれか1項に記載のプロトン伝導性膜を用いたことを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池に関するものであり、さらに詳しくは、耐熱性及び耐久性に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示すプロトン伝導性膜、その製造方法及びそれを用いた燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、燃料電池は、発電効率が高くかつ環境性に優れているため、社会的に大きな課題となっている環境問題やエネルギー問題の解決に貢献できる次世代の発電装置として注目されている。燃料電池は、一般に電解質の種類によりいくつかのタイプに分類されるが、この中でも固体高分子型燃料電池(PEFC)は、他のいずれのタイプに比べても小型かつ高出力であり、小規模オンサイト型、移動体(車載)用、携帯用等の燃

料電池として次世代の主力とされている。

【0003】このように、固体高分子型燃料電池は、原理的には優れた長所を有しているものの、現在までのところ、残念なことながら、電解質膜として必要な要求性能である耐熱性、耐久性、プロトン伝導性等を全て満たした実用的な電解質膜材料が存在しないため、未だ実用段階に至っておらず、試作あるいはテスト段階にある現状の固体高分子型燃料電池では、パーフルオロアルキレンを主骨格とし、一部にパーフルオロビニルエーテル側鎖の末端にスルホン酸基、カルボン酸基等のイオン交換基を有するフッ素系膜が主にその電解質膜として用いられている。このようなフッ素系膜としては、例えば、Nafion R膜 (Du Pont社、米国特許第4,330,654号)、Dow膜 (Dow Chemical社、特開平4-366137号)、Aciplex R膜 (旭化成工業(株)社、特開平6-342665号)、Flemion R膜 (旭硝子(株)社)等が知られている。

【0004】これらフッ素系膜を電解質膜に用いた現状の固体高分子型燃料電池では、フッ素系膜自体が130℃近辺にガラス転移温度(Tg)を有し、それよりも高い温度領域にすると、プロトン伝導に寄与しているイオンチャネル構造が破壊されてしまうため、通常は、室温から80℃程度の比較的低い温度領域で運転が行われている。燃料電池にとっては、低い温度領域での運転は好ましくなく、運転温度が低いと、発電効率が低くなるばかりでなく、触媒の一酸化炭素による被毒が顕著に起る等という致命的な問題が生じる。

【0005】燃料電池の分野では、こうした低い温度領域での運転に伴う問題点を避けるため、より高い温度領域で運転することが常に追い求められており、より高い温度領域での運転は、次に述べるような作用効果を進行する。例えば、運転温度が100℃以上になると、発電効率は向上するばかりでなく、廃熱利用も可能となり、効率的にエネルギーを活用できる。さらに、運転温度を140℃まで上昇させることができれば、効率の向上や廃熱利用だけではなく、触媒材料選択の幅が広がり、安価な燃料電池を実現することができる。

【0006】固体高分子型燃料電池の運転温度を上昇させるために、これまで、以下に述べるように、種々の電解質膜材料(すなわち、プロトン伝導性材料)が提案されている。代表的なものとしては、従来のフッ素系膜の代わりとなる耐熱性の芳香族系高分子材料があり、例えば、ポリベンズイミダゾール(特開平9-110982号)、ポリエーテルスルホン(特開平10-21943号、特開平10-45913号)、ポリエーテルエーテルケトン(特開平9-87510号)等が挙げられるが、これらの芳香族系高分子材料は、いずれも極めて剛直な高分子化合物であるため、膜-電極接合体形成の際、破損等の可能性が高いという問題がある。その上、

これらの芳香族系高分子材料は、電解質膜に必要なプロトン伝導性を付与するために、スルホン酸基、リン酸基等の酸性基で修飾され、その結果、水可溶性又は水膨潤性となっているが、水可溶性の場合には燃料電池のような水が生成する系には適用できないという問題があり、また水膨潤性の場合にも膨潤による応力で電極を破損したり、膨潤による膜の強度低下で膜破損が起こる可能性があるという問題がある。

【0007】一方、プロトン伝導性材料としては、次のような無機材料も提案されている。例えば、南らは、加水分解性シリル化合物中に種々の酸を添加することにより、プロトン伝導性の無機材料を得ている(Solid State Ionics 74 (1994)、第105頁)が、これらの無機材料は、高温でも安定的にプロトン伝導性を示すが、薄膜とした場合には割れやすく、取り扱いや電極作製が困難であるという問題がある。こうした問題を克服するために、例えばプロトン伝導性の無機材料を粉砕してエラストマーと混合する方法(特開平8-249923号)、スルホン基含有高分子と混合する方法(特開平10-69817号)等が試みられているが、これらの方法は、いずれもバインダーの高分子物質が無機架橋体との結合等を持っておらず、しかも基本的な熱物性は高分子物質単独と大きな差がないため、高温領域では高分子物質の構造変化が起こり、安定的なプロトン伝導性を示さないという問題が生じる。

【0008】以上のように、従来の固体高分子型燃料電池における問題点を改善するために、種々の電解質膜材料についての研究開発が行われてきたにもかかわらず、これまでのところ、高温(例えば100℃以上)で十分な耐久性を有し、しかも機械的性能等を満足したプロトン伝導性膜は未だ存在しないのが現状であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の固体高分子型燃料電池における問題点を解決するために、耐熱性や耐久性に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示すプロトン伝導性膜およびその製造方法を提供すること、さらには該プロトン伝導性膜を用いた燃料電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑み、種々の電解質膜材料について鋭意研究を重ねたところ、膜を構成する必須成分として、特定の有機物質、特定の金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体、プロトン伝導性付与剤、及び特定のプロトン伝達物質の組合せを選定することにより、上記の有機物質と3次元架橋構造体との間に共有結合が形成されて、両者の成分が極めて細かな分子レベルでの分散状態(ナノ分散)となり、その結果、従来に例を見ない耐熱性や耐久性に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示す画期的な有機無機複合膜が得られることを見出した。そして、

本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0011】すなわち、本発明の第1の発明によれば、有機物質(A)、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)、プロトン伝導性付与剤(C)、及び水

(D)を含有するプロトン伝導性膜であって、(i)有機物質(A)は、56~30000の数平均分子量を有し、かつ主鎖に少なくとも4個の連結した炭素原子をもち、さらに、(ii)有機物質(A)と3次元架橋構造体(B)とは、共有結合により結合していることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0012】また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、有機物質(A)は、ポリエーテル類であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0013】さらにまた、本発明の第3の発明によれば、第2の発明において、有機物質(A)は、ポリテトラメチレンオキシドであることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0014】また、本発明の第4の発明によれば、第1の発明において、有機物質(A)は、ポリメチレン類であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0015】さらにまた、本発明の第5の発明によれば、第4の発明において、有機物質(A)は、オクタメチレンであることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0016】また、本発明の第6の発明によれば、第1の発明において、有機物質(A)は、さらに、主鎖に4個未満の連結した炭素原子をもつ保水性樹脂(E)を含有することを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0017】さらにまた、本発明の第7の発明によれば、第6の発明において、保水性樹脂(E)は、ポリエチレンオキシドであることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0018】また、本発明の第8の発明によれば、第1の発明において、有機物質(A)は、ポリテトラメチレンオキシドとポリエチレンオキシドとの混合物であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0019】さらにまた、本発明の第9の発明によれば、第1の発明において、3次元架橋構造体(B)は、ケイ素-酸素結合により形成されていることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0020】また、本発明の第10の発明によれば、第1の発明において、プロトン伝導性付与剤(C)は、無機固体酸であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0021】さらにまた、本発明の第11の発明によれば、第10の発明において、無機固体酸は、タングストリン酸であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0022】また、本発明の第12の発明によれば、第1の発明において、プロトン伝導性付与剤(C)は、有機物質(A)および3次元架橋構造体(B)の合計量100重量部に対して5~500重量部を含むことを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0023】さらにまた、本発明の第13の発明によれば、第1の発明において、水(D)は、プロトン伝導性膜全量に対して1~60重量%を含むことを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0024】また、本発明の第14の発明によれば、第1の発明において、さらに、補強剤(F)を含有することを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0025】さらにまた、本発明の第15の発明によれば、第14の発明において、補強剤(F)は、ガラス繊維であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0026】一方、本発明の第16の発明によれば、有機物質(A)、3次元架橋構造体(B)を形成する加水分解性無機化合物、及びプロトン伝導性付与剤(C)を混合した混合物を含む反応系を調製し、それを製膜する工程と、該製膜された反応系中に、水蒸気又は液体の水(D)を存在させることによりゾルゲル反応を行い、膜中に金属-酸素結合による3次元架橋構造体(B)を形成させる工程とを含む、ことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

【0027】また、本発明の第17の発明によれば、有機物質(A)、3次元架橋構造体(B)を形成する加水分解性無機化合物、及びプロトン伝導性付与剤(C)を混合した混合物を含む反応系を調製し、それを製膜する工程と、該製膜された反応系中に、水蒸気又は液体の水(D)及び炭素原子4以下のアルコール蒸気又は液体のアルコールを存在させることによりゾルゲル反応を行い、膜中に金属-酸素結合による3次元架橋構造体(B)を形成させる工程とを含む、ことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

【0028】さらにまた、本発明の第18の発明によれば、第16又は17の発明において、有機物質(A)と3次元架橋構造体(B)を形成する加水分解性無機化合物とを有機溶媒(G)中で混合することを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

【0029】また、本発明の第19の発明によれば、第18の発明において、有機溶媒(G)に、さらに、比誘電率が20以上で、かつ沸点が100℃以上の化合物(H)を加えることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

【0030】さらにまた、本発明の第20の発明によれば、第19の発明において、比誘電率が20以上で、かつ沸点が100℃以上の化合物(H)は、炭酸エチレン、炭酸プロピレンまたは炭酸ブチレンから選ばれることを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

る。

【0031】一方、また、本発明の第21の発明によれば、第1乃至第15のいずれかの発明により得られるプロトン伝導性膜を用いてなることを特徴とする燃料電池が提供される。

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0032】1. 有機物質(A)

本発明のプロトン伝導性膜は、有機物質(A)、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)、プロトン伝導性付与剤(C)及び水(D)を含有することと特徴とする。本発明の有機物質(A)は、プロトン伝導性膜に適度な柔軟性を与え、かつ取り扱いや電極作製を容易にする目的で使用されるが、56~30000の数平均分子量を有し、かつ主鎖に少なくとも4個の連結した炭素原子をもつという2つの要件を充足することが重要である。

【0033】有機物質(A)は、上記2つの要件を満たさえば、特に制限されないが、一緒に使用されるプロトン伝導性付与剤(C)が酸成分であることから、酸により構造が分解されないものが好ましく用いられる。

【0034】主鎖に少なくとも4個の連結した炭素原子をもつという要件を満たさない有機物質は、柔軟性を有する膜を形成することができないので望ましくない。連結した炭素原子が4個未満であっても、途中で酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子を含む場合には、柔軟性は得られるものの、炭素原子の1~3連鎖内で極性の交代が起こり、その結果、膜中のプロトンと水による加水分解を極めて受けやすくなるので望ましくない。一方、たとえ酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子を含む有機物質であっても、4連鎖以上の炭素原子を有するものであれば、このような極性の交代が大きく改善されるため、本発明の有機物質として用いることができる。

【0035】さらに、有機物質(A)は、主鎖に少なくとも4個の連結した炭素原子をもつものであれば、直鎖であっても分岐等があってもよく、また、途中で酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子を含んでいてもよく、さらに、いかなる構造を有するものであってもよい。4連鎖の炭素原子を有する最も簡単な構造の有機物質は、ブチレンであるが、その分子量は56である。炭素原子の連鎖数には、特に上限はないが、有機物質(A)と3次元架橋構造体(B)との結合による耐熱性効果を期待するためには、有機物質の数平均分子量は、30000以下であることが望ましい。

【0036】ここで、本発明の有機物質(A)に該当する化合物を例示すると、例えば、ポリテトラメチレンオキシド、ポリヘキサメチレンオキシド等のポリエーテル類；ポリアクリル酸やポリメタアクリル酸（以下、これら2つを纏めて、ポリ(メタ)アクリル酸と略称する。）；ポリ(メタ)アクリル酸n-プロピル、ポリ

(メタ)アクリル酸イソプロピル、ポリ(メタ)アクリル酸n-ブチル、ポリ(メタ)アクリル酸イソブチル、ポリ(メタ)アクリル酸sec-ブチル、ポリ(メタ)アクリル酸tert-ブチル、ポリ(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、ポリ(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、ポリ(メタ)アクリル酸n-オクチル、ポリ(メタ)アクリル酸イソオクチル、ポリ(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、ポリ(メタ)アクリル酸デシル、ポリ(メタ)アクリル酸ラウリル、ポリ(メタ)アクリル酸イソノニル、ポリ(メタ)アクリル酸イソボロニル、ポリ(メタ)アクリル酸ベンジル、ポリ(メタ)アクリル酸ステアрил等のポリ(メタ)アクリル酸類；ポリアクリルアミド、ポリN-アルキルアクリルアミド、ポリ2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のアクリルアミド類；ポリ酢酸ビニル、ポリ蟻酸ビニル、ポリプロピオン酸ビニル、ポリ酪酸ビニル、ポリn-カプロン酸ビニル、ポリイソカプロン酸ビニル、ポリオクタン酸ビニル、ポリラウリン酸ビニル、ポリバルミチン酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリトリメチル酢酸ビニル、ポリクロロ酢酸ビニル、ポリトリクロロ酢酸ビニル、ポリトリフルオロ酢酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリビバル酸ビニル等のビニルエステル類；ポリビニルアルコール；ポリビニルブチラール等のアセタール樹脂；テトラメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、デカメチレン、ドデカメチレン、テトラデカメチレン等のポリメチレン類、さらに長鎖のポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン等のポリオレフィン類；ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂等が挙げられるが、本発明では、これらに限定されるものではない。また、本発明では、これらの共重合体等を使用してもよく、さらには、これら有機重合体を2種類以上混合して使用することもできる。これら有機物質の中でも、酸及び熱に対する安定性の面から、ポリエーテル類、ポリオレフィン類、フッ素樹脂等が好適に用いられるが、柔軟性の付与、3次元架橋構造体やプロトン伝導性付与剤との相溶性を勘案すると、特にポリテトラメチレンオキシド、ポリヘキサメチレンオキシド等のポリエーテル類を用いることがより好ましい。ポリエーテル類は、適度な柔軟性を有し、また、エーテル結合の極性により、3次元架橋構造体やプロトン伝導性付与剤との相溶性が良好で、より多くのプロトン伝導性付与剤の添加が可能となるので高プロトン伝導性を達成するためには非常に有利となる。

【0037】さらに、上記した特性のほかに耐熱性を勘案すると、ポリテトラメチレンオキシドを用いることが特に好ましい。ポリテトラメチレンオキシドは、分子量の制御されたものが市販で容易にかつ安価に入手可能である。本発明のプロトン伝導性膜に使用すると、充分な柔軟性が発現でき、また、160℃まで着色や切断が起こらず耐熱性に優れ、好ましく用いることができる。ポ

リテトラメチレンオキシドの分子量は、特に制限されないが、重量平均分子量が200以上、2000以下のものが好ましく用いられる。

【0038】また、耐熱性、耐酸性を勘案すると、エーテル結合を持たないポリメチレン鎖、いわゆるオレフィン鎖も好適に用いることができる。この例としては、テトラメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、デカメチレン、ドデカメチレン、テトラデカメチレン、さらに長鎖のポリエチレン類、分岐のあるイソブチレン、イソブレン類などが挙げられ、これらの混合物を用いてもよい。これらのうち、メチレン鎖が4~20のものは、特に高い伝導性を示し、好適に用いることができる。

【0039】また、これら有機物質には、イオン伝導媒体や無機架橋体との相溶性の面から、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、リン酸基等の極性基を導入してもよい。特に、ポリオレフィン類やフッ素樹脂の場合は、こうした極性基を共重合等の手法により導入することが望ましい。

【0040】さらに、有機物質(A)には、上記した有機重合体のほかに、耐熱性を失わない範囲でポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の炭素原子4連鎖以下の保水性樹脂(E)を加えてもよい。ここで、保水性樹脂とは、水を5重量%以上含むことのできる樹脂を意味し、その分子量には特に制限がないものの、水に溶解可能であるものが特に好ましい。このような保水性樹脂(E)は、プロトン伝達物質である水(D)を保持する役割を担うことができ、特に低温からの安定したプロトン伝達性発現に寄与する。

【0041】保水性樹脂の含有比率は、保水性樹脂の熱安定性、耐酸性等により異なるが、有機物質(A)100重量部中における保水性樹脂の含有量は、通常、5~95重量部、好ましくは10~80重量部である。その含有量が5重量部未満であると、保水性効果が期待できず、一方、80重量部を超えると、膜の耐熱性が悪化する。

【0042】なお、有機物質(A)の好ましい態様の1つとして、ポリテトラメチレンオキシドとポリエチレングリコールとの組合せが挙げられるが、その際、ポリテトラメチレンオキシドの分子量は、重量平均分子量が約200~2000、一方、ポリエチレングリコールの分子量は、重量平均分子量が約100~1000であることが好ましく、ポリエチレングリコールの含有比率は、膜の耐熱性を失わない範囲で適宜決められる。

【0043】また、後でも述べるが、本発明においては、有機物質(A)と金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)とは、膜の中で共有結合によって結合されることが必要であり、このような共有結合を得る方法としては、次の2つの方法が例示できる。

1) 有機物質(A)に対してあらかじめ3次元架橋構造体(B)と結合可能な、例えば加水分解性シリル基や金

属アルコキシド等の置換基を導入し、この置換基を用いて共有結合を達成する方法。

2) 3次元架橋構造体(B)に対してあらかじめ有機物質(A)と反応可能な例えばイソシアネート基、ビニル基、アミノ基、水酸基、カルボン酸基、エポキシ基等の置換基を導入し、この置換基を用いて有機物質と反応させ、共有結合を生成する方法。

【0044】上記2つの方法のうち、前者の方法は、より分子レベルでの分散状態(ナノ分散)を達成しやすく、かつ、簡便に用いることができるので、好適である。その際、前者の方法では、有機物質(A)に加水分解性シリル基を導入して用いることが好ましい。ここで、加水分解性シリル基とは、水と反応してシラノール(Si-OH)生成するものであって、例えば、ケイ素に1以上のメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基等のアルコキシ基、塩素等が結合したものを指す。

【0045】有機物質(A)に加水分解性シリル基を導入したものの具体例としては、ビス(トリエトキシシリル)ブタン、ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、ビス(トリエトキシシリル)オクタン、ビス(トリエトキシシリル)ノナン、ビス(トリエトキシシリル)デカン、ビス(トリエトキシシリル)ドデカン、ビス(トリエトキシシリル)テトラドデカン、次の一般式：
$$\text{Si}-\text{R}^1-\text{Si}-\text{R}^2-\text{Si}-\text{R}^3-\text{Si}-\text{R}^4-\text{Si}-\text{R}^5-\text{Si}-\text{R}^6-\text{Si}-\text{R}^7-\text{Si}-\text{R}^8-\text{Si}-\text{R}^9-\text{Si}-\text{R}^{10}-\text{Si}-\text{R}^{11}-\text{Si}-\text{R}^{12}-\text{Si}-\text{R}^{13}-\text{Si}-\text{R}^{14}-\text{Si}-\text{R}^{15}-\text{Si}-\text{R}^{16}-\text{Si}-\text{R}^{17}-\text{Si}-\text{R}^{18}-\text{Si}-\text{R}^{19}-\text{Si}-\text{R}^{20}-\text{Si}-\text{R}^{21}-\text{Si}-\text{R}^{22}-\text{Si}-\text{R}^{23}-\text{Si}-\text{R}^{24}-\text{Si}-\text{R}^{25}-\text{Si}-\text{R}^{26}-\text{Si}-\text{R}^{27}-\text{Si}-\text{R}^{28}-\text{Si}-\text{R}^{29}-\text{Si}-\text{R}^{30}-\text{Si}-\text{R}^{31}-\text{Si}-\text{R}^{32}-\text{Si}-\text{R}^{33}-\text{Si}-\text{R}^{34}-\text{Si}-\text{R}^{35}-\text{Si}-\text{R}^{36}-\text{Si}-\text{R}^{37}-\text{Si}-\text{R}^{38}-\text{Si}-\text{R}^{39}-\text{Si}-\text{R}^{40}-\text{Si}-\text{R}^{41}-\text{Si}-\text{R}^{42}-\text{Si}-\text{R}^{43}-\text{Si}-\text{R}^{44}-\text{Si}-\text{R}^{45}-\text{Si}-\text{R}^{46}-\text{Si}-\text{R}^{47}-\text{Si}-\text{R}^{48}-\text{Si}-\text{R}^{49}-\text{Si}-\text{R}^{50}-\text{Si}-\text{R}^{51}-\text{Si}-\text{R}^{52}-\text{Si}-\text{R}^{53}-\text{Si}-\text{R}^{54}-\text{Si}-\text{R}^{55}-\text{Si}-\text{R}^{56}-\text{Si}-\text{R}^{57}-\text{Si}-\text{R}^{58}-\text{Si}-\text{R}^{59}-\text{Si}-\text{R}^{60}-\text{Si}-\text{R}^{61}-\text{Si}-\text{R}^{62}-\text{Si}-\text{R}^{63}-\text{Si}-\text{R}^{64}-\text{Si}-\text{R}^{65}-\text{Si}-\text{R}^{66}-\text{Si}-\text{R}^{67}-\text{Si}-\text{R}^{68}-\text{Si}-\text{R}^{69}-\text{Si}-\text{R}^{70}-\text{Si}-\text{R}^{71}-\text{Si}-\text{R}^{72}-\text{Si}-\text{R}^{73}-\text{Si}-\text{R}^{74}-\text{Si}-\text{R}^{75}-\text{Si}-\text{R}^{76}-\text{Si}-\text{R}^{77}-\text{Si}-\text{R}^{78}-\text{Si}-\text{R}^{79}-\text{Si}-\text{R}^{80}-\text{Si}-\text{R}^{81}-\text{Si}-\text{R}^{82}-\text{Si}-\text{R}^{83}-\text{Si}-\text{R}^{84}-\text{Si}-\text{R}^{85}-\text{Si}-\text{R}^{86}-\text{Si}-\text{R}^{87}-\text{Si}-\text{R}^{88}-\text{Si}-\text{R}^{89}-\text{Si}-\text{R}^{90}-\text{Si}-\text{R}^{91}-\text{Si}-\text{R}^{92}-\text{Si}-\text{R}^{93}-\text{Si}-\text{R}^{94}-\text{Si}-\text{R}^{95}-\text{Si}-\text{R}^{96}-\text{Si}-\text{R}^{97}-\text{Si}-\text{R}^{98}-\text{Si}-\text{R}^{99}-\text{Si}-\text{R}^{100}-\text{Si}-\text{R}^{101}-\text{Si}-\text{R}^{102}-\text{Si}-\text{R}^{103}-\text{Si}-\text{R}^{104}-\text{Si}-\text{R}^{105}-\text{Si}-\text{R}^{106}-\text{Si}-\text{R}^{107}-\text{Si}-\text{R}^{108}-\text{Si}-\text{R}^{109}-\text{Si}-\text{R}^{110}-\text{Si}-\text{R}^{111}-\text{Si}-\text{R}^{112}-\text{Si}-\text{R}^{113}-\text{Si}-\text{R}^{114}-\text{Si}-\text{R}^{115}-\text{Si}-\text{R}^{116}-\text{Si}-\text{R}^{117}-\text{Si}-\text{R}^{118}-\text{Si}-\text{R}^{119}-\text{Si}-\text{R}^{120}-\text{Si}-\text{R}^{121}-\text{Si}-\text{R}^{122}-\text{Si}-\text{R}^{123}-\text{Si}-\text{R}^{124}-\text{Si}-\text{R}^{125}-\text{Si}-\text{R}^{126}-\text{Si}-\text{R}^{127}-\text{Si}-\text{R}^{128}-\text{Si}-\text{R}^{129}-\text{Si}-\text{R}^{130}-\text{Si}-\text{R}^{131}-\text{Si}-\text{R}^{132}-\text{Si}-\text{R}^{133}-\text{Si}-\text{R}^{134}-\text{Si}-\text{R}^{135}-\text{Si}-\text{R}^{136}-\text{Si}-\text{R}^{137}-\text{Si}-\text{R}^{138}-\text{Si}-\text{R}^{139}-\text{Si}-\text{R}^{140}-\text{Si}-\text{R}^{141}-\text{Si}-\text{R}^{142}-\text{Si}-\text{R}^{143}-\text{Si}-\text{R}^{144}-\text{Si}-\text{R}^{145}-\text{Si}-\text{R}^{146}-\text{Si}-\text{R}^{147}-\text{Si}-\text{R}^{148}-\text{Si}-\text{R}^{149}-\text{Si}-\text{R}^{150}-\text{Si}-\text{R}^{151}-\text{Si}-\text{R}^{152}-\text{Si}-\text{R}^{153}-\text{Si}-\text{R}^{154}-\text{Si}-\text{R}^{155}-\text{Si}-\text{R}^{156}-\text{Si}-\text{R}^{157}-\text{Si}-\text{R}^{158}-\text{Si}-\text{R}^{159}-\text{Si}-\text{R}^{160}-\text{Si}-\text{R}^{161}-\text{Si}-\text{R}^{162}-\text{Si}-\text{R}^{163}-\text{Si}-\text{R}^{164}-\text{Si}-\text{R}^{165}-\text{Si}-\text{R}^{166}-\text{Si}-\text{R}^{167}-\text{Si}-\text{R}^{168}-\text{Si}-\text{R}^{169}-\text{Si}-\text{R}^{170}-\text{Si}-\text{R}^{171}-\text{Si}-\text{R}^{172}-\text{Si}-\text{R}^{173}-\text{Si}-\text{R}^{174}-\text{Si}-\text{R}^{175}-\text{Si}-\text{R}^{176}-\text{Si}-\text{R}^{177}-\text{Si}-\text{R}^{178}-\text{Si}-\text{R}^{179}-\text{Si}-\text{R}^{180}-\text{Si}-\text{R}^{181}-\text{Si}-\text{R}^{182}-\text{Si}-\text{R}^{183}-\text{Si}-\text{R}^{184}-\text{Si}-\text{R}^{185}-\text{Si}-\text{R}^{186}-\text{Si}-\text{R}^{187}-\text{Si}-\text{R}^{188}-\text{Si}-\text{R}^{189}-\text{Si}-\text{R}^{190}-\text{Si}-\text{R}^{191}-\text{Si}-\text{R}^{192}-\text{Si}-\text{R}^{193}-\text{Si}-\text{R}^{194}-\text{Si}-\text{R}^{195}-\text{Si}-\text{R}^{196}-\text{Si}-\text{R}^{197}-\text{Si}-\text{R}^{198}-\text{Si}-\text{R}^{199}-\text{Si}-\text{R}^{200}-\text{Si}-\text{R}^{201}-\text{Si}-\text{R}^{202}-\text{Si}-\text{R}^{203}-\text{Si}-\text{R}^{204}-\text{Si}-\text{R}^{205}-\text{Si}-\text{R}^{206}-\text{Si}-\text{R}^{207}-\text{Si}-\text{R}^{208}-\text{Si}-\text{R}^{209}-\text{Si}-\text{R}^{210}-\text{Si}-\text{R}^{211}-\text{Si}-\text{R}^{212}-\text{Si}-\text{R}^{213}-\text{Si}-\text{R}^{214}-\text{Si}-\text{R}^{215}-\text{Si}-\text{R}^{216}-\text{Si}-\text{R}^{217}-\text{Si}-\text{R}^{218}-\text{Si}-\text{R}^{219}-\text{Si}-\text{R}^{220}-\text{Si}-\text{R}^{221}-\text{Si}-\text{R}^{222}-\text{Si}-\text{R}^{223}-\text{Si}-\text{R}^{224}-\text{Si}-\text{R}^{225}-\text{Si}-\text{R}^{226}-\text{Si}-\text{R}^{227}-\text{Si}-\text{R}^{228}-\text{Si}-\text{R}^{229}-\text{Si}-\text{R}^{230}-\text{Si}-\text{R}^{231}-\text{Si}-\text{R}^{232}-\text{Si}-\text{R}^{233}-\text{Si}-\text{R}^{234}-\text{Si}-\text{R}^{235}-\text{Si}-\text{R}^{236}-\text{Si}-\text{R}^{237}-\text{Si}-\text{R}^{238}-\text{Si}-\text{R}^{239}-\text{Si}-\text{R}^{240}-\text{Si}-\text{R}^{241}-\text{Si}-\text{R}^{242}-\text{Si}-\text{R}^{243}-\text{Si}-\text{R}^{244}-\text{Si}-\text{R}^{245}-\text{Si}-\text{R}^{246}-\text{Si}-\text{R}^{247}-\text{Si}-\text{R}^{248}-\text{Si}-\text{R}^{249}-\text{Si}-\text{R}^{250}-\text{Si}-\text{R}^{251}-\text{Si}-\text{R}^{252}-\text{Si}-\text{R}^{253}-\text{Si}-\text{R}^{254}-\text{Si}-\text{R}^{255}-\text{Si}-\text{R}^{256}-\text{Si}-\text{R}^{257}-\text{Si}-\text{R}^{258}-\text{Si}-\text{R}^{259}-\text{Si}-\text{R}^{260}-\text{Si}-\text{R}^{261}-\text{Si}-\text{R}^{262}-\text{Si}-\text{R}^{263}-\text{Si}-\text{R}^{264}-\text{Si}-\text{R}^{265}-\text{Si}-\text{R}^{266}-\text{Si}-\text{R}^{267}-\text{Si}-\text{R}^{268}-\text{Si}-\text{R}^{269}-\text{Si}-\text{R}^{270}-\text{Si}-\text{R}^{271}-\text{Si}-\text{R}^{272}-\text{Si}-\text{R}^{273}-\text{Si}-\text{R}^{274}-\text{Si}-\text{R}^{275}-\text{Si}-\text{R}^{276}-\text{Si}-\text{R}^{277}-\text{Si}-\text{R}^{278}-\text{Si}-\text{R}^{279}-\text{Si}-\text{R}^{280}-\text{Si}-\text{R}^{281}-\text{Si}-\text{R}^{282}-\text{Si}-\text{R}^{283}-\text{Si}-\text{R}^{284}-\text{Si}-\text{R}^{285}-\text{Si}-\text{R}^{286}-\text{Si}-\text{R}^{287}-\text{Si}-\text{R}^{288}-\text{Si}-\text{R}^{289}-\text{Si}-\text{R}^{290}-\text{Si}-\text{R}^{291}-\text{Si}-\text{R}^{292}-\text{Si}-\text{R}^{293}-\text{Si}-\text{R}^{294}-\text{Si}-\text{R}^{295}-\text{Si}-\text{R}^{296}-\text{Si}-\text{R}^{297}-\text{Si}-\text{R}^{298}-\text{Si}-\text{R}^{299}-\text{Si}-\text{R}^{300}-\text{Si}-\text{R}^{301}-\text{Si}-\text{R}^{302}-\text{Si}-\text{R}^{303}-\text{Si}-\text{R}^{304}-\text{Si}-\text{R}^{305}-\text{Si}-\text{R}^{306}-\text{Si}-\text{R}^{307}-\text{Si}-\text{R}^{308}-\text{Si}-\text{R}^{309}-\text{Si}-\text{R}^{310}-\text{Si}-\text{R}^{311}-\text{Si}-\text{R}^{312}-\text{Si}-\text{R}^{313}-\text{Si}-\text{R}^{314}-\text{Si}-\text{R}^{315}-\text{Si}-\text{R}^{316}-\text{Si}-\text{R}^{317}-\text{Si}-\text{R}^{318}-\text{Si}-\text{R}^{319}-\text{Si}-\text{R}^{320}-\text{Si}-\text{R}^{321}-\text{Si}-\text{R}^{322}-\text{Si}-\text{R}^{323}-\text{Si}-\text{R}^{324}-\text{Si}-\text{R}^{325}-\text{Si}-\text{R}^{326}-\text{Si}-\text{R}^{327}-\text{Si}-\text{R}^{328}-\text{Si}-\text{R}^{329}-\text{Si}-\text{R}^{330}-\text{Si}-\text{R}^{331}-\text{Si}-\text{R}^{332}-\text{Si}-\text{R}^{333}-\text{Si}-\text{R}^{334}-\text{Si}-\text{R}^{335}-\text{Si}-\text{R}^{336}-\text{Si}-\text{R}^{337}-\text{Si}-\text{R}^{338}-\text{Si}-\text{R}^{339}-\text{Si}-\text{R}^{340}-\text{Si}-\text{R}^{341}-\text{Si}-\text{R}^{342}-\text{Si}-\text{R}^{343}-\text{Si}-\text{R}^{344}-\text{Si}-\text{R}^{345}-\text{Si}-\text{R}^{346}-\text{Si}-\text{R}^{347}-\text{Si}-\text{R}^{348}-\text{Si}-\text{R}^{349}-\text{Si}-\text{R}^{350}-\text{Si}-\text{R}^{351}-\text{Si}-\text{R}^{352}-\text{Si}-\text{R}^{353}-\text{Si}-\text{R}^{354}-\text{Si}-\text{R}^{355}-\text{Si}-\text{R}^{356}-\text{Si}-\text{R}^{357}-\text{Si}-\text{R}^{358}-\text{Si}-\text{R}^{359}-\text{Si}-\text{R}^{360}-\text{Si}-\text{R}^{361}-\text{Si}-\text{R}^{362}-\text{Si}-\text{R}^{363}-\text{Si}-\text{R}^{364}-\text{Si}-\text{R}^{365}-\text{Si}-\text{R}^{366}-\text{Si}-\text{R}^{367}-\text{Si}-\text{R}^{368}-\text{Si}-\text{R}^{369}-\text{Si}-\text{R}^{370}-\text{Si}-\text{R}^{371}-\text{Si}-\text{R}^{372}-\text{Si}-\text{R}^{373}-\text{Si}-\text{R}^{374}-\text{Si}-\text{R}^{375}-\text{Si}-\text{R}^{376}-\text{Si}-\text{R}^{377}-\text{Si}-\text{R}^{378}-\text{Si}-\text{R}^{379}-\text{Si}-\text{R}^{380}-\text{Si}-\text{R}^{381}-\text{Si}-\text{R}^{382}-\text{Si}-\text{R}^{383}-\text{Si}-\text{R}^{384}-\text{Si}-\text{R}^{385}-\text{Si}-\text{R}^{386}-\text{Si}-\text{R}^{387}-\text{Si}-\text{R}^{388}-\text{Si}-\text{R}^{389}-\text{Si}-\text{R}^{390}-\text{Si}-\text{R}^{391}-\text{Si}-\text{R}^{392}-\text{Si}-\text{R}^{393}-\text{Si}-\text{R}^{394}-\text{Si}-\text{R}^{395}-\text{Si}-\text{R}^{396}-\text{Si}-\text{R}^{397}-\text{Si}-\text{R}^{398}-\text{Si}-\text{R}^{399}-\text{Si}-\text{R}^{400}-\text{Si}-\text{R}^{401}-\text{Si}-\text{R}^{402}-\text{Si}-\text{R}^{403}-\text{Si}-\text{R}^{404}-\text{Si}-\text{R}^{405}-\text{Si}-\text{R}^{406}-\text{Si}-\text{R}^{407}-\text{Si}-\text{R}^{408}-\text{Si}-\text{R}^{409}-\text{Si}-\text{R}^{410}-\text{Si}-\text{R}^{411}-\text{Si}-\text{R}^{412}-\text{Si}-\text{R}^{413}-\text{Si}-\text{R}^{414}-\text{Si}-\text{R}^{415}-\text{Si}-\text{R}^{416}-\text{Si}-\text{R}^{417}-\text{Si}-\text{R}^{418}-\text{Si}-\text{R}^{419}-\text{Si}-\text{R}^{420}-\text{Si}-\text{R}^{421}-\text{Si}-\text{R}^{422}-\text{Si}-\text{R}^{423}-\text{Si}-\text{R}^{424}-\text{Si}-\text{R}^{425}-\text{Si}-\text{R}^{426}-\text{Si}-\text{R}^{427}-\text{Si}-\text{R}^{428}-\text{Si}-\text{R}^{429}-\text{Si}-\text{R}^{430}-\text{Si}-\text{R}^{431}-\text{Si}-\text{R}^{432}-\text{Si}-\text{R}^{433}-\text{Si}-\text{R}^{434}-\text{Si}-\text{R}^{435}-\text{Si}-\text{R}^{436}-\text{Si}-\text{R}^{437}-\text{Si}-\text{R}^{438}-\text{Si}-\text{R}^{439}-\text{Si}-\text{R}^{440}-\text{Si}-\text{R}^{441}-\text{Si}-\text{R}^{442}-\text{Si}-\text{R}^{443}-\text{Si}-\text{R}^{444}-\text{Si}-\text{R}^{445}-\text{Si}-\text{R}^{446}-\text{Si}-\text{R}^{447}-\text{Si}-\text{R}^{448}-\text{Si}-\text{R}^{449}-\text{Si}-\text{R}^{450}-\text{Si}-\text{R}^{451}-\text{Si}-\text{R}^{452}-\text{Si}-\text{R}^{453}-\text{Si}-\text{R}^{454}-\text{Si}-\text{R}^{455}-\text{Si}-\text{R}^{456}-\text{Si}-\text{R}^{457}-\text{Si}-\text{R}^{458}-\text{Si}-\text{R}^{459}-\text{Si}-\text{R}^{460}-\text{Si}-\text{R}^{461}-\text{Si}-\text{R}^{462}-\text{Si}-\text{R}^{463}-\text{Si}-\text{R}^{464}-\text{Si}-\text{R}^{465}-\text{Si}-\text{R}^{466}-\text{Si}-\text{R}^{467}-\text{Si}-\text{R}^{468}-\text{Si}-\text{R}^{469}-\text{Si}-\text{R}^{470}-\text{Si}-\text{R}^{471}-\text{Si}-\text{R}^{472}-\text{Si}-\text{R}^{473}-\text{Si}-\text{R}^{474}-\text{Si}-\text{R}^{475}-\text{Si}-\text{R}^{476}-\text{Si}-\text{R}^{477}-\text{Si}-\text{R}^{478}-\text{Si}-\text{R}^{479}-\text{Si}-\text{R}^{480}-\text{Si}-\text{R}^{481}-\text{Si}-\text{R}^{482}-\text{Si}-\text{R}^{483}-\text{Si}-\text{R}^{484}-\text{Si}-\text{R}^{485}-\text{Si}-\text{R}^{486}-\text{Si}-\text{R}^{487}-\text{Si}-\text{R}^{488}-\text{Si}-\text{R}^{489}-\text{Si}-\text{R}^{490}-\text{Si}-\text{R}^{491}-\text{Si}-\text{R}^{492}-\text{Si}-\text{R}^{493}-\text{Si}-\text{R}^{494}-\text{Si}-\text{R}^{495}-\text{Si}-\text{R}^{496}-\text{Si}-\text{R}^{497}-\text{Si}-\text{R}^{498}-\text{Si}-\text{R}^{499}-\text{Si}-\text{R}^{500}-\text{Si}-\text{R}^{501}-\text{Si}-\text{R}^{502}-\text{Si}-\text{R}^{503}-\text{Si}-\text{R}^{504}-\text{Si}-\text{R}^{505}-\text{Si}-\text{R}^{506}-\text{Si}-\text{R}^{507}-\text{Si}-\text{R}^{508}-\text{Si}-\text{R}^{509}-\text{Si}-\text{R}^{510}-\text{Si}-\text{R}^{511}-\text{Si}-\text{R}^{512}-\text{Si}-\text{R}^{513}-\text{Si}-\text{R}^{514}-\text{Si}-\text{R}^{515}-\text{Si}-\text{R}^{516}-\text{Si}-\text{R}^{517}-\text{Si}-\text{R}^{518}-\text{Si}-\text{R}^{519}-\text{Si}-\text{R}^{520}-\text{Si}-\text{R}^{521}-\text{Si}-\text{R}^{522}-\text{Si}-\text{R}^{523}-\text{Si}-\text{R}^{524}-\text{Si}-\text{R}^{525}-\text{Si}-\text{R}^{526}-\text{Si}-\text{R}^{527}-\text{Si}-\text{R}^{528}-\text{Si}-\text{R}^{529}-\text{Si}-\text{R}^{530}-\text{Si}-\text{R}^{531}-\text{Si}-\text{R}^{532}-\text{Si}-\text{R}^{533}-\text{Si}-\text{R}^{534}-\text{Si}-\text{R}^{535}-\text{Si}-\text{R}^{536}-\text{Si}-\text{R}^{537}-\text{Si}-\text{R}^{538}-\text{Si}-\text{R}^{539}-\text{Si}-\text{R}^{540}-\text{Si}-\text{R}^{541}-\text{Si}-\text{R}^{542}-\text{Si}-\text{R}^{543}-\text{Si}-\text{R}^{544}-\text{Si}-\text{R}^{545}-\text{Si}-\text{R}^{546}-\text{Si}-\text{R}^{547}-\text{Si}-\text{R}^{548}-\text{Si}-\text{R}^{549}-\text{Si}-\text{R}^{550}-\text{Si}-\text{R}^{551}-\text{Si}-\text{R}^{552}-\text{Si}-\text{R}^{553}-\text{Si}-\text{R}^{554}-\text{Si}-\text{R}^{555}-\text{Si}-\text{R}^{556}-\text{Si}-\text{R}^{557}-\text{Si}-\text{R}^{558}-\text{Si}-\text{R}^{559}-\text{Si}-\text{R}^{560}-\text{Si}-\text{R}^{561}-\text{Si}-\text{R}^{562}-\text{Si}-\text{R}^{563}-\text{Si}-\text{R}^{564}-\text{Si}-\text{R}^{565}-\text{Si}-\text{R}^{566}-\text{Si}-\text{R}^{567}-\text{Si}-\text{R}^{568}-\text{Si}-\text{R}^{569}-\text{Si}-\text{R}^{570}-\text{Si}-\text{R}^{571}-\text{Si}-\text{R}^{572}-\text{Si}-\text{R}^{573}-\text{Si}-\text{R}^{574}-\text{Si}-\text{R}^{575}-\text{Si}-\text{R}^{576}-\text{Si}-\text{R}^{577}-\text{Si}-\text{R}^{578}-\text{Si}-\text{R}^{579}-\text{Si}-\text{R}^{580}-\text{Si}-\text{R}^{581}-\text{Si}-\text{R}^{582}-\text{Si}-\text{R}^{583}-\text{Si}-\text{R}^{584}-\text{Si}-\text{R}^{585}-\text{Si}-\text{R}^{586}-\text{Si}-\text{R}^{587}-\text{Si}-\text{R}^{588}-\text{Si}-\text{R}^{589}-\text{Si}-\text{R}^{590}-\text{Si}-\text{R}^{591}-\text{Si}-\text{R}^{592}-\text{Si}-\text{R}^{593}-\text{Si}-\text{R}^{594}-\text{Si}-\text{R}^{595}-\text{Si}-\text{R}^{596}-\text{Si}-\text{R}^{597}-\text{Si}-\text{R}^{598}-\text{Si}-\text{R}^{599}-\text{Si}-\text{R}^{600}-\text{Si}-\text{R}^{601}-\text{Si}-\text{R}^{602}-\text{Si}-\text{R}^{603}-\text{Si}-\text{R}^{604}-\text{Si}-\text{R}^{605}-\text{Si}-\text{R}^{606}-\text{Si}-\text{R}^{607}-\text{Si}-\text{R}^{608}-\text{Si}-\text{R}^{609}-\text{Si}-\text{R}^{610}-\text{Si}-\text{R}^{611}-\text{Si}-\text{R}^{612}-\text{Si}-\text{R}^{613}-\text{Si}-\text{R}^{614}-\text{Si}-\text{R}^{615}-\text{Si}-\text{R}^{616}-\text{Si}-\text{R}^{617}-\text{Si}-\text{R}^{618}-\text{Si}-\text{R}^{619}-\text{Si}-\text{R}^{620}-\text{Si}-\text{R}^{621}-\text{Si}-\text{R}^{622}-\text{Si}-\text{R}^{623}-\text{Si}-\text{R}^{624}-\text{Si}-\text{R}^{625}-\text{Si}-\text{R}^{626}-\text{Si}-\text{R}^{627}-\text{Si}-\text{R}^{628}-\text{Si}-\text{R}^{629}-\text{Si}-\text{R}^{630}-\text{Si}-\text{R}^{631}-\text{Si}-\text{R}^{632}-\text{Si}-\text{R}^{633}-\text{Si}-\text{R}^{634}-\text{Si}-\text{R}^{635}-\text{Si}-\text{R}^{636}-\text{Si}-\text{R}^{637}-\text{Si}-\text{R}^{638}-\text{Si}-\text{R}^{639}-\text{Si}-\text{R}^{640}-\text{Si}-\text{R}^{641}-\text{Si}-\text{R}^{642}-\text{Si}-\text{R}^{643}-\text{Si}-\text{R}^{644}-\text{Si}-\text{R}^{645}-\text{Si}-\text{R}^{646}-\text{Si}-\text{R}^{647}-\text{Si}-\text{R}^{648}-\text{Si}-\text{R}^{649}-\text{Si}-\text{R}^{650}-\text{Si}-\text{R}^{651}-\text{Si}-\text{R}^{652}-\text{Si}-\text{R}^{653}-\text{Si}-\text{R}^{654}-\text{Si}-\text{R}^{655}-\text{Si}-\text{R}^{656}-\text{Si}-\text{R}^{657}-\text{Si}-\text{R}^{658}-\text{Si}-\text{R}^{659}-\text{Si}-\text{R}^{660}-\text{Si}-\text{R}^{661}-\text{Si}-\text{R}^{662}-\text{Si}-\text{R}^{663}-\text{Si}-\text{R}^{664}-\text{Si}-\text{R}^{665}-\text{Si}-\text{R}^{666}-\text{Si}-\text{R}^{667}-\text{Si}-\text{R}^{668}-\text{Si}-\text{R}^{669}-\text{Si}-\text{R}^{670}-\text{Si}-\text{R}^{671}-\text{Si}-\text{R}^{672}-\text{Si}-\text{R}^{673}-\text{Si}-\text{R}^{674}-\text{Si}-\text{R}^{675}-\text{Si}-\text{R}^{676}-\text{Si}-\text{R}^{677}-\text{Si}-\text{R}^{678}-\text{Si}-\text{R}^{679}-\text{Si}-\text{R}^{680}-\text{Si}-\text{R}^{681}-\text{Si}-\text{R}^{682}-\text{Si}-\text{R}^{683}-\text{Si}-\text{R}^{684}-\text{Si}-\text{R}^{685}-\text{Si}-\text{R}^{686}-\text{Si}-\text{R}^{687}-\text{Si}-\text{R}^{688}-\text{Si}-\text{R}^{689}-\text{Si}-\text{R}^{690}-\text{Si}-\text{R}^{691}-\text{Si}-\text{R}^{692}-\text{Si}-\text{R}^{693}-\text{Si}-\text{R}^{694}-\text{Si}-\text{R}^{695}-\text{Si}-\text{R}^{696}-\text{Si}-\text{R}^{697}-\text{Si}-\text{R}^{698}-\text{Si}-\text{R}^{699}-\text{Si}-\text{R}^{700}-\text{Si}-\text{R}^{701}-\text{Si}-\text{R}^{702}-\text{Si}-\text{R}^{703}-\text{Si}-\text{R}^{704}-\text{Si}-\text{R}^{705}-\text{Si}-\text{R}^{706}-\text{Si}-\text{R}^{707}-\text{Si}-\text{R}^{708}-\text{Si}-\text{R}^{709}-\text{Si}-\text{R}^{710}-\text{Si}-\text{R}^{711}-\text{Si}-\text{R}^{712}-\text{Si}-\text{R}^{713}-\text{Si}-\text{R}^{714}-\text{Si}-\text{R}^{715}-\text{Si}-\text{R}^{716}-\text{Si}-\text{R}^{717}-\text{Si}-\text{R}^{718}-\text{Si}-\text{R}^{719}-\text{Si}-\text{R}^{720}-\text{Si}-\text{R}^{721}-\text{Si}-\text{R}^{722}-\text{Si}-\text{R}^{723}-\text{Si}-\text{R}^{724}-\text{Si}-\text{R}^{725}-\text{Si}-\text{R}^{726}-\text{Si}-$$

て、いわゆるヒドロシリル化反応を行うことにより、容易に有機物質に加水分解性シリル基を導入することができる。また、有機物質が重合体である場合には、重合可能な不飽和結合等の官能基を有する加水分解性シリル化合物を有機重合体モノマーと共重合することによって末端部及び／又は側鎖に加水分解性シリル基を有する有機重合体を容易に製造することができる。

【0047】上記に例示したものは、主として有機物質中に2個以上の加水分解性シリル基を有するものである。有機物質中に2個以上の加水分解性シリル基を有する場合には、強靱な膜を得ることができ、好ましいが、膜の強度を失わない範囲で、有機物質中に加水分解性シリル基を1個含む有機物質を用いてもよい。加水分解性シリル基を1個含む有機物質は、スルホン酸基、リン酸基等の酸基；水酸基；アンモニウム塩等の弱塩基の塩等の親水性基を1個以上有していることが望ましい。このような親水性基を有していると、膜の保水量が向上し、また、これら親水基がプロトン伝導を促進する。加水分解性シリル基を1個含む有機物質は、炭素原子数、分子量等には特に制限がないが、通常、分子量1000以下のものを用いることが好ましい。分子量が1000を超えるものを用いた場合には、膜の強度が低下したり、耐熱性が低下したりする可能性がある。加水分解性シリル基を1個含む有機物質の膜中含有比率は、膜の強度、耐熱性を満足できるものであれば特に限定されないが、膜固形分重量全体に対して80重量%以下であり、好ましくは、60重量%以下である。

【0048】上記加水分解性シリル基の含有量は、加水分解性シリル基を含めた有機物質全体の中の加水分解性シリル基由来のケイ素原子重量が1重量%～30重量%であることが好ましい。ケイ素原子重量が1重量%未満では、金属-酸素結合による3次元架橋構造体との結合生成が充分ではなく、このため、耐熱性が十分に向上せず、また、有機物質と3次元架橋構造体が分離しやすくなるため好ましくない。一方、30重量%を超えると、有機成分の柔軟性が発揮できなくなる。

【0049】有機物質に加水分解性シリル基を導入したものを用いる場合は、有機物質に導入した加水分解性シリル基自体が加水分解反応等により3次元架橋構造体(B)を形成するため、別の3次元架橋構造体を生成するプリカーサーを加えなくてもさしつかえがないが、その場合でも、さらに、別の3次元架橋構造体を生成するプリカーサーを加えてもよい。

【0050】このように、有機物質に加水分解性シリル基を導入したものを用いると、有機物質と3次元架橋構造体とは、共有結合で結合した形となり、分子レベルで有機物質と金属-酸素結合による3次元架橋構造体が複合化した、いわゆる有機無機ハイブリッド膜となる。このような膜になると、3次元架橋構造体による熱安定化効果がより高まり、高温で用いるプロトン伝導性膜とし

ては極めて望ましい。また、有機物質が架橋することにより、有機物質が溶解したり構造変化したりする温度に達しても、溶解、構造変化を起こさず、高温でも安定な膜を得ることができる。

【0051】本発明においては、柔軟成分である有機物質(A)と耐熱成分である金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)を複合することにより、充分な耐熱性と取り扱いや電極作製が可能な適度な柔軟性を併せ持つ膜が達成できる。なお、ここで充分な耐熱性とは、使用可能な温度の上限が100℃以上であることを言い、好ましくは140℃以上を指す。

【0052】2. 金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)

本発明のプロトン伝導性膜には、前述した有機物質(A)に加えて、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)、プロトン伝導性付与剤(C)及び水(D)が用いられる。本発明の金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)は、膜の中で有機物質(A)と共有結合によって強く結合することにより、プロトン伝導性膜に高い耐熱性を賦与するだけでなく、後述するプロトン伝導性付与剤(C)を保持するという2つの大きな役割を担うものである。

【0053】ここで、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)とは、ケイ素、チタン、ジルコニウム等の金属元素と酸素とからなる金属酸化物が形成する3次元架橋構造体を意味する。こうした3次元架橋構造体(B)は、一般に、加水分解性金属含有基を有する金属化合物(例えば、金属アルコキシド、ハロゲン化金属等)をプリカーサーとしてそれに加水分解反応および縮合反応を行う、いわゆるゾルゲル法(sol-gel process)により容易に調製できる。なお、上記の加水分解性金属含有基は、必ずしもプリカーサー中に存在する必要がなく、有機物質(A)中に置換基として存在していてもよい。そして、有機物質中に存在する場合には、プリカーサーは、必ずしも使用する必要がなく、加水分解性金属含有基をもつ有機物質(A)で代替することができる。

【0054】これら金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)の中でも、特に好ましいものは、ケイ素-酸素結合の3次元架橋体であり、これは、アルコキシシリケート類やハロゲン化シリル基を原料とし、ゾルゲル法を適用することにより容易に形成することができる。その際、原料となるケイ素化合物は、安価であるばかりでなく、反応性の制御も容易であるため、経済的にも製造プロセスの面からも非常に有利となる。

【0055】有機物質(A)と3次元架橋構造体(B)との混合比率は、特に規定されないが、重量比率で3:97～99:1、より好ましくは10:90～97:3であることが望ましい。有機重合体が3重量%未満であると、膜の柔軟化効果は達成できず、一方、3次元架橋

構造体が1重量%未満であると、耐熱性向上の効果は見込めない。

【0056】3. プロトン伝導性付与剤(C)

本発明のプロトン伝導性膜には、前述した有機物質(A)及び3次元架橋構造体(B)に加えて、プロトン伝導性付与剤(C)及び水(D)が用いられる。本発明のプロトン伝導性付与剤(C)は、プロトン伝導性膜中のプロトン濃度を上昇させる役目を担うものであるが、プロトン伝導性がプロトンの濃度とプロトンを伝達する媒体(本発明では水(D)を用いる)の濃度に比例することからみて、プロトン濃度の上昇は、本発明の高プロトン伝導性を実現する上で必須である。

【0057】プロトン伝導性付与剤(C)としては、プロトンを放出するいわゆる酸化化合物が用いられる。ここで、プロトン伝導性付与剤として加える酸化化合物の種類としては、リン酸、硫酸、スルホン酸、カルボン酸、ホウ酸、無機固体酸、及びそれらの誘導体等が挙げられる。本発明においては、これらの酸又はその誘導体を2種以上併用してもよい。これらの中でも無機固体酸を用いることが好ましい。ここで、無機固体酸とは、無機オキソ酸を指し、その中でもタングストリン酸、モリブドリン酸等のケギン構造、ドーソン構造を有するポリヘテロ酸が好ましく用いられる。これらの無機固体酸は、分子サイズが充分に大きく、水等の存在下でも膜からの酸の溶出がかなり抑制される。さらに、無機固体酸は、イオン極性を持ち、金属-酸素結合との極性相互作用により膜中に保持されるばかりでなく、酸の溶出を防ぐことも可能となるため、長期にわたって高温で使用されるプロトン伝導性膜においては特に好ましく用いることができる。

【0058】無機固体酸の中でも、酸性度が大きく、分子サイズや金属-酸素結合との極性相互作用の大きさを勘案すると、タングストリン酸が特に好ましく用いられる。本発明においては、プロトン伝導性付与剤(C)として、これら無機固体酸と他の酸を併用してもよく、また、その他複数の有機酸や無機酸を併用してもよい。

【0059】プロトン伝導性付与剤(C)の添加量は、有機物質(A)および3次元架橋構造体(B)の合計量100重量部に対して5重量部以上であることが好ましい。その添加量が5重量部未満であると、膜中のプロトン濃度が充分ではなく、良好なプロトン伝導性は望めない。一方、プロトン伝導性付与剤の添加量には、特に上限はなく、膜の物性を損なわない範囲であればできるだけ多量添加することが望ましい。通常は、プロトン伝導性付与剤が上記(A)と(B)の合計量100重量部に対して500重量部を超えると、固体の酸を用いた場合には膜が硬くもろく、液体の酸を用いた場合には膜が逆に柔らかくなってしまうため、500重量部以下にするのが適当である。

【0060】4. 水(D)

本発明のプロトン伝導性膜には、前述した有機物質(A)、3次元架橋構造体(B)及びプロトン伝導性付与剤(C)に加えて、水(D)が用いられる。本発明においては、水(D)は、プロトンを効率的に伝達するための媒体としての役目を担うものである。水がプロトンを伝達する機構は、水がプロトンを受け取って H_3O^+ となり、この H_3O^+ 分子がそのまま移動する機構、或いは水分子をプロトンがホッピングして行く機構等があるが、いずれの機構を用いても構わない。

【0061】水は、燃料電池として使用する時や、測定する時の加湿環境下において、膜中に導入される。そのため、あらかじめ水への浸せき等を行い、膜中に水を導入してもよく、また、膜を形成する際に水や水蒸気を存在させても導入できる。さらに、プロトン伝導性膜に水を効率的に導入するためには、予め膜に水を保持できる性能をもたせておくことが好ましい。そのため、製造段階、特にゾルゲル反応時に水や水蒸気を存在させ、水を含んだ状態で3次元架橋構造体を形成することが望ましい。

【0062】膜中に導入可能な水(D)の量は、多ければ多い程、プロトン伝導性の面ではよいが、水(D)は、プロトン伝導性膜全量に対して、通常1~60重量%であることが好ましい。水の量が1重量%未満であると、充分なプロトン伝導性が得られず、一方、60重量%を超えると、水を含む膜が極めて孔の多い膜になるか或いは水を含んで膨潤する膜になるので望ましくない。多孔質の膜の場合、燃料電池として用いると、燃料となる水素が酸素極に漏れだしていわゆるケミカルショートの状態になり、その結果、起電力が大幅に低下する。一方、水を含んで膨潤する膜の場合、膨潤によって膜の体積変化が起こり、体積変化の応力によって電極が破壊されたり、膜が破壊されたりする。このため、膜の水含有量は60重量%を超えないことが望ましい。このような水の含量は、有機物質の構成比(例えば有機物質と保水性樹脂との混合比率)、3次元架橋構造体の量、プロトン伝導性付与剤の量、膜を形成する際のプロセス条件(例えば水の存在下で製膜、養生する)等により調整することができる。

【0063】さらに、本発明においては、水(D)に加えて、プロトンの伝達をより促進させるために、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、スルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホキサイド、ジメチルホルムアミド、N-メチルオキサゾリジノンなどの他の公知のプロトン伝達物質を1種以上併用してもよい。その際、他のプロトン伝達物質の添加量は、膜の強度を低下させない範囲であれば、特に限定されないが、通常、膜物質全体の中で50重量%以下である。そして、こうした水と他のプロトン伝達物質との併用は、水だけの場合よりもプロトンの伝達を一層効果的に行い、高いプロトン伝

達性を達成することができるばかりでなく、プロトン伝導性付与剤と有機物質との相溶性を向上させる面でも効果的である。

【0064】5. その他の任意成分

本発明のプロトン伝導性膜には、前述した有機物質(A)、3次元架橋構造体(B)、プロトン伝導性付与剤(C)及び水(D)の外に、本発明の目的を損なわない範囲内で、補強剤、界面活性剤、分散剤、反応促進剤、安定剤、着色剤、酸化防止剤、無機又は有機充填剤などの他の任意成分を添加することができる。

【0065】例えば、補強剤(F)の場合を例に挙げると、本発明のプロトン伝導性膜は、金属-酸素結合による3次元架橋体含有しているために適度な強度を有しているが、組成によっては脆くなる場合があるため、繊維を補強剤として用いることができる。こうした補強用の繊維としては、アクリル、ポリエステル、ポリプロピレン、フッ素樹脂等の高分子素材の繊維、絹、綿、紙等の天然素材系の繊維、ガラス繊維等の素材の繊維及びそれらの繊維が挙げられるが、この中でも、強度や膜組成物との親和性からガラス繊維及びその繊維を用いることが好ましい。ガラス繊維は、表面処理されたものを用いても、未処理のものを用いてもよい。また、繊維のサイズは、膜に均一に分散できるものであれば特に限定されないが、膜厚との関係から、好ましくは径が100 μ m以下、より好ましくは20 μ m以下のものが用いられる。一方、繊維長は、特に限定されない。このようなガラス繊維としては、日東紡(株)等より各種サイズのもの市販されており、同様にそれらの繊維も市販されている。

【0066】これらガラス繊維を膜に導入する際には、膜形成組成物に粉状又は糸状の繊維を添加する方法を簡易に用いることができる。また、ガラス繊維繊維物の場合には、組成物をガラス繊維繊維物に含浸させ、その後ゾルゲル(sol-gel)硬化させる方法を用いることができる。繊維物の場合には、あらかじめ作製した膜に繊維物を貼り付ける方法を用いてもよい。さらに、ガラス繊維には、補強剤として長繊維状の結晶体、ホイスカー等を複合してもよい。

【0067】6. プロトン伝導性膜およびその製法

本発明のプロトン伝導性膜は、前述したとおり、有機物質(A)、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)、プロトン伝導性付与剤(C)、及び水(D)を必須成分とし、必要に応じて、ガラス繊維等の任意成分を含有するものであるが、その最も大きな特徴は、有機物質(A)と3次元架橋構造体(B)とが共有結合により結合しているところにある。

【0068】従来の技術で述べたように、有機物質と金属-酸素結合による3次元架橋構造体とを単純に混合した例は公知であるが、本発明の目的である、有機物質による膜の柔軟性付与と、3次元架橋構造体による耐熱性

の向上の両立のためには不十分である。すなわち、単純な混合の場合には、有機物質で柔軟性を持たせるためには、有機物質の添加量をある程度増やす必要があり、このとき、有機物質がプロトン伝導性を示さないものであったとすれば、有機物質がプロトン伝導性パスを切断しプロトン伝導性が犠牲になる。このとき、有機物質がプロトン伝導性を示すものであった場合にも、十分な耐熱性の向上は認められず、従来のフッ素系膜以上の耐熱性を達成することは困難である。

【0069】一方、本発明のプロトン伝導性膜では、有機物質(A)と3次元架橋構造体(B)との間に共有結合が形成されるため、両者の成分が極めて細かな、分子レベルでの分散状態(ナノ分散)となり、柔軟性を達成するのに十分な有機物質を配合してもプロトン伝導パスは切断されず、一方、耐熱性の極めて優れた3次元架橋構造体との結合により、熱による分子の切断、即ち膜の熱分解等が抑制され、柔軟性と耐熱性とを兼ね備えたプロトン伝導性膜を得ることができる。さらに、有機物質が事実上架橋することにより、有機物質が溶解したり又は構造変化したりする温度に達しても、溶解、構造変化を起こさず、高温でも安定な膜を得ることができる。

【0070】本発明のプロトン伝導性膜は、例えば、次の1)~5)に述べる幾つかの製造方法により作製することができる。

1) 有機物質、3次元架橋構造体を形成する加水分解性無機化合物、及び、プロトン伝導性付与剤を混合した混合物を含む反応系を調製し、それを公知の手段で製膜し、次いで製膜された反応系中に、水蒸気又は液体の水を存在させることにより、ゾルゲル(sol-gel)反応を行う方法。

2) 有機物質、3次元架橋構造体を形成する加水分解性無機化合物、及び、プロトン伝導性付与剤を混合した混合物を含む反応系を調製し、それを公知の手段で製膜し、次いで製膜された反応系中に、水蒸気又は液体の水、及び炭素原子4以下のアルコール蒸気又は液体のアルコールを存在させることにより、ゾルゲル(sol-gel)反応を行う方法。

3) あらかじめ有機物質と金属-酸素結合による3次元架橋構造体からなる膜を形成してからプロトン伝導性付与剤を含む液体に膜を浸してプロトン伝導性付与剤をドーピングする方法。

4) 多孔質の無機架橋体を形成しておいて有機物質溶液にひたして複合し、更にプロトン伝導性付与剤をドーピングする方法。

5) あらかじめ有機物質からなる膜を用意し、これに金属-酸素結合による3次元架橋構造体を形成するプリカーサーの溶液を接触して膨潤させた後にsol-gelプロセスを行い、更にその後プロトン伝導性付与剤をドーピングする方法。

【0071】なお、1)又は2)の方法では、前述した

ように、有機物質と3次元架橋構造体を形成する加水分解性無機化合物とは、必ずしも別々の原料として加える必要がなく、例えば、前者に加水分解性シリル基や金属アルコキシド等のような加水分解性金属含有基をもった有機物質を使用する場合には、後者の加水分解性無機化合物を割愛することもできる。また、5)の方法では、有機物質が共有結合による架橋構造又は水素結合や結晶化等による疑似架橋構造を有していてもよい。さらに、sol-gelプロセス中に有機物質を架橋させてもよく、膜とした後に、電子線や紫外線により架橋させてもよい。

【0072】そして、本発明は、前述したとおりの、有機物質(A)、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(B)、プロトン伝導性付与剤(C)、及び水(D)を必須成分とし、必要に応じて、ガラス繊維等の任意成分を含有するプロトン伝導性膜を得ることを目的とするものであるから、その製法については、上記製造方法に何ら限定されるものではないが、この中でも、操作の簡便さ、信頼性、製造設備等の面から前記1)又は2)の方法が好ましい。

【0073】次に、本発明のプロトン伝導性膜の製造方法についてさらに詳記するため、前記した1)又は2)の方法を各工程の順に沿って説明する。まず、第1の工程では、加水分解性シリル基を導入した有機物質と、必要に応じて、3次元架橋構造体を形成するアリカーサーとして機能する金属アルコキシド等の加水分解性無機化合物とを混合する。その際、加水分解性無機化合物は、有機物質に対して100重量%を超えない範囲で別途に加えるのが好ましい。100重量%を超えると、膜が硬くなり、有機物質の柔軟化効果が得られない。

【0074】こうした加水分解性無機化合物としては、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、又は、これらのモノアルキル、ジアルキル等のアルコキシシリケート、フェニルトリエトキシシラン、ハロゲン化シラン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-tert-ブトキシチタン、又は、これらのモノアルキル、ジアルキル体、アセチルアセトン等の架橋反応速度制御基置換体を含むアルコキシチタネートやそのオリゴマー、及びアルコキシジルコネート等が挙げられる。なお、上記のアルキル基を有する加水分解性無機化合物の場合は、アルキル基中に、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸基、アミン塩基、水酸基等の親水性基を有していてもよい。これらの親水性基を有するアルキル基は、膜中の水分濃度の向上に寄与すると共に、これらの親水性基がプロトン伝導にも寄与する。

【0075】また、第1の工程では、適当な溶媒(G)を用いてもよい。溶媒(G)としては、一般的にはメタ

ノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類が使用されるが、これらに限定されるものではなく、有機物質や金属アルコキシド等の溶解、混合に使用可能であればよい。

【0076】さらに、第1の工程では、比誘電率が20以上で、かつ沸点が100℃以上の化合物を溶媒と併用してもよい。この際、比誘電率が20以上の化合物は、適度の界面活性性能を有し、有機物質と無機化合物を分散させることができるので好ましい。一方、沸点が100℃以上の化合物は、加熱・硬化反応の後にも膜中に残留し、残留した化合物が水洗などで水に置換され、より膜中水分量を向上させることができるので好ましい。また、有機物質として比較的分子量の低いもの(例えば分子量100以下)を用いた場合には、残留した化合物は可塑剤の役目を果たし、柔軟な膜を得ることができる。上記した2つの物性を有する化合物の具体例としては、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、スルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホキサイド、ジメチルホルムアミド、N-メチルオキサゾリジノン等が挙げられる。

【0077】次いで、第2の工程では、第1の工程で得られた溶液に、プロトン伝導性付与剤を加え、前駆溶液(膜形成用原料混合物を含む反応系)が得られる。なお、工程を簡略化するため、第1の工程と第2の工程を一体化し、これらの原料を同時に混合してもよい。さらに、第3の工程では、この前駆溶液をキャスト、コート等の公知の方法により膜状とした後、第4の工程では、水又は水蒸気の下に、室温から300℃程度までの任意の温度で加温するいわゆるsol-gelプロセスを経ることにより、目的とする膜を得ることができる。第4の工程における加温の際には、通常のオープンによる加熱、オートクレーブによる加圧加熱等、公知の方法を使用してもよい。

【0078】前記1)の方法では、上記第3の工程で得られた反応系(すなわち前駆体膜状物)の中に、水蒸気又は液体の水を存在させる。この水との接触反応は、水蒸気雰囲気中で、又は、水に溶解しない程度の硬化を行った後、水中で加熱下で行ってもよい。このように水蒸気雰囲気又は水中で加熱を行うと、加水分解及び縮合が効率的に起こり、熱に対してより安定な膜となり、しかも加水分解により生成したシリノール基が保水性を高めて水によるプロトン伝達を効率化できる。また、水蒸気雰囲気又は水の存在下では、膜中に水を含ませた状態での縮合・硬化が起こるため、膜中の含水量をより大きくすることができる。ここで、水蒸気雰囲気とは、相対湿度が10%から100%の間を指し、特に相対湿度が100%に近いほど、より効率的に加水分解が起こり好ましい。

【0079】さらに、前記2)の方法では、有機物質、3次元架橋構造体を形成する加水分解性無機化合物、及びプロトン伝導性付与剤を混合した混合物を含む反応系(すなわち、上記第3の工程で得られた前駆体膜状物)の中に、水蒸気又は液体の水と同時に、炭素原子4以下のアルコール蒸気又は液体のアルコールを存在させる。この場合、(1)の方法と同様に、水-アルコール混合蒸気雰囲気、又は、水-アルコール溶液に溶解しない程度の硬化を行った後、水-アルコール存在下で加熱を行ってもよい。このように水-アルコール混合蒸気雰囲気又は水-アルコール混合溶液中で加熱を行うと、膜が適度な膨潤状態のまま加水分解、縮合が効率的に起こり、熱に対してより安定かつ適度な柔軟性を有する膜となる。該(2)の方法で用いられるアルコールは、炭素原子4以下のアルコールであり、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等が好ましい。その際、アルコールと水との混合比は、アルコール：水＝1：99～90：10の比率が好ましい。ここで、水-アルコール混合蒸気雰囲気とは、相対蒸気濃度が10%から100%の間を指し、特に相対蒸気濃度が100%に近いほど、より膜の適度な膨潤と効率的な加水分解が起こり好ましい。

【0080】第4の工程における加熱温度は、ゾルゲル反応の結果、3次元架橋構造が形成可能な温度であって、有機物質が分解しない範囲であれば特に限定されることはない。膜厚は特に規定されないが、通常、10μm～1mmの厚みとする。

【0081】3次元架橋構造体の生成を加速するために、あらかじめ反応系内に触媒として塩酸、硫酸、リン酸等の酸を加えておいてもよい。3次元架橋構造は、塩基によっても加速されるため、例えばアンモニア等の塩基触媒を用いてもよいが、塩基触媒を用いるとプロトン伝導性付与剤と反応する可能性が高く、好ましくは酸を用いる。

【0082】このようにして得られたプロトン伝導性膜は、従来に例を見ない耐熱性や耐久性に優れしかも高温でも優れたプロトン伝導性を示す画期的な有機無機複合膜であり、燃料電池の膜として好適に用いることができる。本発明のプロトン伝導性膜を用いて燃料電池とするためには、膜と触媒担持電極を接合した、いわゆる膜-電極接合体を作製する。この膜-電極接合体の製造方法は、特に限定されないが、熱プレスする方法、プロトン伝導性を有する組成物を膜及び／又は電極に塗布する方法等を適宜用いることができる。そして、本発明のプロトン伝導性膜は、固体高分子型燃料電池の電解膜にとどまらず、化学センサー、イオン交換膜などにも利用できる。

【0083】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき説明するが、本発明は、これにより何ら限定されるものではない。なお、実施例や比較例で使用する化合物、溶媒等は、全て市販品をそのまま用いた。

【0084】測定法

(1) 膜中水分量

プロトン伝導性膜の断面を熱重量測定器(セイコー電子工業社製、TG/DTA320)にて測定した。膜は、通常90～130℃で重量減少を起こし、完全に水を取り除いた膜ではこの重量減少が見られないことから、この重量減少は水の揮発によるものと考えた。従って、本実施例では、この重量減少分を膜全体重量で割った重量%を膜中水分量とした。

【0085】評価法

(1) 耐熱性評価

プロトン伝導性膜を、窒素雰囲気下、140℃オープンにて24時間加熱した。加熱後の評価は、目視、及び、折り曲げ官能試験を実施した。

○ … 折り曲げてみてもわれない、柔軟な膜。

× … 折り曲げて容易に破断、又は、膜の分解・融解が起こる。

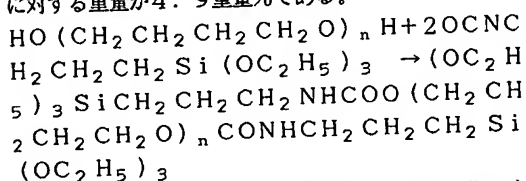
【0086】(2) プロトン伝導性評価

本発明のプロトン伝導性膜の両面に銀ペーストを塗り、乾燥させることにより電極とし、電極・電解質膜複合体(MEA: Membrane Electrode Assembly)を作製した。電気化学インピーダンス測定装置(ソラトロン社製、1260型)を用いて周波数0.1Hz～2MHzの領域で4端子インピーダンス測定し、イオン伝導性膜のプロトン伝導度を評価した。なお、上記測定では、電極・電解質複合体サンプルは、電氣的に絶縁された密閉容器中に支持され、水蒸気雰囲気、温度コントローラーによりセル温度を室温から160℃まで変化させ、それぞれの温度でプロトン伝導度の測定を行った。代表値として140℃での測定値を示した。140℃においては、測定槽内を加圧(5気圧)して測定を行った。

【0087】実施例1

(末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシドの合成) 乾燥したガラス容器にポリテトラメチレングリコール#650(重量平均分子量650:和光純薬社製)75.0g(115.4mmol)を入れ、続いて3-トリエトキシシリルプロピルイソシアネート(信越シリコン社製、商品名「KBE-9007」)を57.1g(230.8mmol)入れ、窒素雰囲気下60℃にて120時間ゆっくり攪拌し、以下のような反応を行った。得られた粘調な液体を¹H-NMR(DRX-300、ブルカー社製)で測定したところ、末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシドと矛盾のないスペクトルが得られた。NMR検出感度内では不純物シグナルが観察されず、ほぼ純品が得られた。こ

のようにして得られた化合物は、加水分解性シリル基（トリエトキシシリル基）由来のケイ素原子の分子全体に対する重量が4.9重量%である。



【0088】（他の末端加水分解性シリル基化合物の合成）さらに、ポリテトラメチレングリコール#1000（重量平均分子量1000：和光純薬社製）又はポリエチレングリコール#600（重量平均分子量600：和光純薬社製）を用いて同様の反応を行い、両末端に加水分解性シリル基を有する化合物を合成した。

【0089】（混合物の作製と製膜）末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシド1.0gをイソプロパノール1.0gに溶解した。この溶液とは別に、タングストリン酸（和光純薬社製）1.0gをイソプロパノール1.0gに溶解した溶液を調製した。両者を混合し、1分間激しく攪拌した後、内径9cmのポリスチレンシャーレ（山本製作所社製）に流し込んだ。このシャーレを60℃に加熱した容器内に入れた後、その容器中に70℃で発生させた水蒸気を導入し、12時間加熱したところ、無色透明で柔軟な膜が得られた。

【0090】実施例2

実施例1において、タングストリン酸を0.5g用いたこと以外は、実施例1と同様にして膜を得た。

【0091】実施例3

実施例1において、ポリテトラメチレングリコール#650の代わりにポリテトラメチレングリコール#250（アルドリッチ社製）を用い、タングストリン酸を1.17g用い、加熱時に、容器内に水蒸気を導入しなかったこと以外は、実施例1と同様にして膜を形成した。

【0092】実施例4

実施例1において、タングストリン酸を0.5g用い、炭酸エチレン（和光純薬社製）を0.5g加え、加熱時に、容器内に水蒸気を導入しなかったこと以外は、実施例1と同様にして膜を形成した。

【0093】実施例5

実施例1において、タングストリン酸を0.75g用い、炭酸エチレンを0.5g加え加熱時に、容器内に水蒸気を導入しなかったこと以外は、実施例1と同様にして膜を形成した。

【0094】実施例6

実施例2において、炭酸エチレンを0.5g加えたこと以外は実施例2と同様にして膜を形成した。

【0095】実施例7

実施例1と同様にして得られた末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシド0.67g、フェニルトリエトキシシラン（東芝シリコン社製）0.33gをイ

ソプロパノール1.0gに溶解した。この溶液とは別に、タングストリン酸0.57g、炭酸プロピレン（和光純薬社製）0.28gをイソプロパノール1.0gに溶解した溶液を調製した。両者を混合し、1分間激しく攪拌した後、内径9cmのポリスチレンシャーレに流し込んだ。このシャーレをオープンで60℃で12時間加熱したところ、無色透明で柔軟な膜が得られた。

【0096】実施例8

実施例1において、加熱する際に80℃で発生させた水とn-ブタノールの90：10混合蒸気を導入したこと以外は、実施例1と同様にして膜を得た。

【0097】実施例9

実施例1において、膜組成物に日東紡（株）社製ガラス繊維「PF70E-001」（繊維長軸70μm、繊維径10μm）を0.1g加えたこと以外は、実施例1と同様にして膜を得た。得られた膜は、実施例1と同等のプロトン伝導性を示しつつ、極めて強度の高い膜となった。

【0098】実施例10

実施例1において、ポリテトラメチレングリコール#650の代わりにポリテトラメチレングリコール#1000（和光純薬社製）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして膜を得た。この膜にポリテトラメチレングリコール#1000をバーコーターにより厚み3μmとなるように塗布し、ガス拡散電極（E-TEK社製、触媒白金量0.30mg/cm²、直径20mm）を膜の両面に貼りつけた。この膜を評価セルに組み込み、燃料電池出力性能を評価した。反応ガスには、水素/酸素を用い、共にセル温度100℃、ガス圧力3気圧、ガス流量60mL/minにて測定した。水素は、あらかじめ水バブラーを通して加湿した。電池出力性能は、電気化学測定装置（ソラトロン社製、1260型）を用いて測定した。結果を図1に示した。

【0099】比較例1

DuPont社製、商品名「Nafion117」をそのまま用いた。

【0100】比較例2

実施例7において、ポリテトラエチレングリコール#650の代わりに、ポリエチレングリコール#600（和光純薬社製）を用い、膜を作製する際に、炭酸プロピレン0.5g、タングストリン酸を0.5gとしたこと以外は、実施例7と同様にして膜を得た。この比較例は、有機物質が炭素原子2連鎖が主となっている。

【0101】比較例3

実施例1において、タングストリン酸を0.25gとしたこと以外は、実施例1と同様にして膜を得た。得られた膜を、乾燥窒素下140℃にて3時間加熱し、膜中の水分を取り除いた。この膜を測定時においても加湿することなくプロトン伝導性を測定した。本比較例の膜は、熱重量測定器（セイコー電子工業社製、TG/DTA3

20)にて200℃まで重量減少が観測されず、膜中の水分がほぼ0%であった。

【0102】比較例4

プロトン伝導性付与剤であるタングストリン酸を加えずに、硬化触媒として1N塩酸を0.5g用いた以外は、実施例1と同様にして膜を作成した。塩酸は、加熱硬化時に大気中に揮散し、膜中に残留しなかった。

【0103】実施例11

(末端トリエトキシシリル化デカンジオールの合成) ポリテトラメチレングリコール#650の代わりに1, 12-ドデカンジオール(ナカライテスク社製)20.2g(100mmol)、水酸基に対して等量の3-トリエトキシシリルプロピルイソシアネート(49.5g; 200mmol)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして表記化合物を定量的に得た。構造はNMRにて確認した。得られた化合物は、ポリテトラメチレングリコールを用いた場合とは異なり、エーテル結合を持たないオレフィン性の有機物である。また、ドデカンジオールの他、デカンジオール、オクタンジオール、ヘキサジオール、ブタンジオールなどのジオール類についても同様の反応を行い、末端のトリエトキシシリル化が可能であることを確認した。さらに、ドデカンジアミン、ヘキサジアミンで同様の反応を行い、末端のトリエトキシシリル化が可能であることを確認した。アミンを用いた場合には、ウレタン結合を介してトリエトキシシリル基が結合したものではなく、尿素(ウレア)結合を介してトリエトキシシリル基と結合したものとなる。

(混合物の作製と製膜) 末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシドの代わりに、上記反応で得られた末端トリエトキシシリル化ドデカンジオール1.0gを用いたこと以外は、実施例2と同様にして膜を作成した。無色透明で、実施例1のものと比較して硬い膜が得られた。

【0104】実施例12

(混合物の作製と製膜) 実施例2において、末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシドの代わりに市販のビス(トリエトキシシリル)オクタン(マズマックス社製)を用いたこと以外は、実施例2と同様にして膜を作成した。無色透明で、実施例2のものと比較して硬い膜が得られた。ビス(トリエトキシシリル)オクタンは、エーテル結合、ウレタン結合を有さず、トリエトキシシリル基の間はメチレン鎖が8のオレフィンである。

【0105】実施例13

実施例12において、タングストリン酸の量を0.78gとした以外は、実施例12と同様にして膜を得た。実施例12とほぼ同様に、比較的硬い膜を得た。

【0106】実施例14

実施例12において、ビス(トリエトキシシリル)オクタンの代わりに、ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン(マズマックス社製)を用い、タングストリン酸の量を

1.04gとしたこと以外は、実施例12と同様にして膜を得た。実施例12と同様に、比較的硬い膜を得た。

【0107】実施例15

(混合物の作製と製膜) タングストリン酸のかわりに、モリブドリン酸(和光純薬製)を用いたこと以外は、実施例2と同様にして膜を得た。膜は黄色で、透明であった。実施例2とほぼ同様な柔軟な膜が得られた。

【0108】比較例5

実施例2において、末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシドのかわりに、末端トリエトキシシリルポリエチレンオキシド(平均分子量600)を用いたこと以外は、実施例2と同様にして膜を得た。実施例2とほぼ同様な柔軟な膜が得られた。

【0109】実施例16

実施例1で得られたポリテトラメチレングリコール#650の両末端に加水分解性シリル基を導入した化合物0.30g及びポリエチレングリコール#600の両末端に加水分解性シリル基を導入した化合物0.70gをイソプロパノール1.0gに溶解した。この溶液とは別に、タングストリン酸(和光純薬社製)0.25g、炭酸エチレン0.25gをイソプロパノール1.0gに溶解した溶液を調製した。両者を混合し、1分間激しく攪拌した後、内径9cmのポリスチレンシャーレに流し込み、飽和水蒸気下、60℃で12時間加熱した。得られた膜は、100μmの厚みであった。

【0110】実施例17

実施例1で得られたポリテトラメチレングリコール#1000の両末端に加水分解性シリル基を導入した化合物0.30g及びポリエチレングリコール#600の両末端に加水分解性シリル基を導入した化合物0.70gをイソプロパノール1.0gに溶解したこと以外は、実施例16と同様に行い、膜を作製した。

【0111】実施例18

実施例1で得られたポリテトラメチレングリコール#1000の両末端に加水分解性シリル基を導入した化合物0.50g及びポリエチレングリコール#600の両末端に加水分解性シリル基を導入した化合物0.50gをイソプロパノール1.0gに溶解したこと以外は、実施例16と同様に行い、膜を作製した。

【0112】実施例19

実施例1で得られたポリテトラメチレングリコール#1000の両末端に加水分解性シリル基を導入した化合物0.70g及びポリエチレングリコール#600の両末端に加水分解性シリル基を導入した化合物0.30gをイソプロパノール1.0gに溶解したこと以外は、実施例16と同様に行い、膜を作製した。

【0113】実施例20

実施例2において、3次元架橋構造体ブリカーサーとしてテトラ(イソプロポキシ)チタン(和光純薬社製)を0.1g加えたこと以外は、実施例2と同様にして膜を

得た。膜は、実施例2とほぼ同じ性状を示した。

【0114】以上、実施例の配合、加温条件、測定結果を表1～3にまとめた。一方、比較例の配合、加温条

件、測定結果を表4にまとめた。

【0115】

【表1】

項 目	有機物 (A) と 3次元架橋体 (B) の前駆体と の共有結合物	別途加えた3次元架橋体 (B) の 前駆体	プロトン伝導性 付与剤 (C)	プロトン 伝達物質 (E)	加熱条件	膜中 水分量 (D)	140℃ 耐熱試験	140℃ プロトン伝導性
実施例 1	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	—	タンクアストリン酸 (100重量部)	—	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	28 重量%	○	8.7×10^{-3} S/cm
実施例 2	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	—	タンクアストリン酸 (50重量部)	—	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	30 重量%	○	7.1×10^{-3} S/cm
実施例 3	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	—	タンクアストリン酸 (117重量部)	—	60℃ (水蒸気なし) 12時間	13 重量%	○	2.1×10^{-4} S/cm
実施例 4	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	—	タンクアストリン酸 (50重量部)	炭酸エチレン (50重量部)	60℃ (水蒸気なし) 12時間	8 重量%	○	5.8×10^{-3} S/cm
実施例 5	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	—	タンクアストリン酸 (75重量部)	炭酸エチレン (50重量部)	60℃ (水蒸気なし) 12時間	10 重量%	○	3.7×10^{-3} S/cm
実施例 6	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	—	タンクアストリン酸 (50重量部)	炭酸エチレン (50重量部)	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	28 重量%	○	7.1×10^{-3} S/cm
実施例 7	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (67重量部)	フェニルトリエト キシラン (33重量部)	タンクアストリン酸 (57重量部)	炭酸プロピレン (28重量部)	60℃ (水蒸気なし) 12時間	14 重量%	○	9.7×10^{-4} S/cm
実施例 8	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	—	タンクアストリン酸 (100重量部)	—	60℃ 水・D ₂ O・H ₂ O混 合蒸気、 蒸気湿度100% 12時間	18 重量%	○	3.2×10^{-3} S/cm
実施例 9	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	—	タンクアストリン酸 (100重量部)	—	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	6 重量%	○	1.3×10^{-3} S/cm

【0116】

【表2】

項 目	有機物 (A) と 3 次元架橋体 (B) の前駆体と の共有結合物	別途加えた 3 次 元架橋体 (B) の 前駆体	プロトン伝導性 付与剤 (C)	プロトン 伝達物質 (E)	加熱条件	膜中 水分量 (D)	140°C 耐熱試験	140°C プロトン伝導性
実施例 10	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タングストリン酸 (100重量部)	-	60°C 水蒸気 100%RH 12時間	41 重量%	○	9.7×10^{-3} S/cm
実施例 11	両末端トリエトキシシリル化 トデカンジオール (100重量部)	-	タングストリン酸 (50重量部)	-	60°C 水蒸気 100%RH 12時間	6 重量%	○	1.5×10^{-1} S/cm
実施例 12	ビス (トリエトキシシリル) オクタン (100重量部)	-	タングストリン酸 (50重量部)	-	60°C 水蒸気 100%RH 12時間	15 重量%	○	3.6×10^{-1} S/cm
実施例 13	ビス (トリエトキシシリル) オクタン (100重量部)	-	タングストリン酸 (78重量部)	-	60°C 水蒸気 100%RH 12時間	15 重量%	○	1.8×10^{-1} S/cm
実施例 14	ビス (トリエトキシシリル) ヘキサン (100重量部)	-	タングストリン酸 (104重量部)	-	60°C 水蒸気 100%RH 12時間	59 重量%	○	9.8×10^{-1} S/cm
実施例 15	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	モリブドリン酸 (50重量部)	-	60°C 水蒸気 100%RH 12時間	24 重量%	○	2.3×10^{-1} S/cm

項 目	有機物 (A) と 3 次元架橋体 (B) の前駆体と の共有結合物	別途加えた3次 元架橋体 (B) の 前駆体	プロトン伝導性 付与剤 (C)	プロトン 伝達物質 (E)	加熱条件	膜中 水分量 (D)	140℃ 耐熱試験	140℃ プロトン伝導性
実施例 16	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (30重量部) 両末端トリエトキシシリル化ポリ エチレンオキシド (70重量部)	-	タンクストリン酸 (25重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	42 重量%	○	1.0×10^{-3} S/cm
実施例 17	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (30重量部) 両末端トリエトキシシリル化ポリ エチレンオキシド (70重量部)	-	タンクストリン酸 (25重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	45 重量%	○	1.2×10^{-3} S/cm
実施例 18	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (50重量部) 両末端トリエトキシシリル化ポリ エチレンオキシド (50重量部)	-	タンクストリン酸 (25重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	38 重量%	○	1.2×10^{-3} S/cm
実施例 19	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (70重量部) 両末端トリエトキシシリル化ポリ エチレンオキシド (30重量部)	-	タンクストリン酸 (25重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	32 重量%	○	1.0×10^{-3} S/cm
実施例 20	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	テトラ (インプロ ポキシ) チタン (10重量部)	タンクストリン酸 (50重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	26 重量%	○	3.3×10^{-3} S/cm

項目	有機物 (A) と 3次元架橋体 (B) の前駆体と の共有結合物	別途加えた3次元 元架橋体 (B) の 前駆体	プロトン伝導性 付与剤 (C)	プロトン 伝達物質 (E)	加熱条件	膜中 水分量 (D)	140℃ 耐熱試験	140℃ プロトン伝導性
比較例 1	Nafion 117 (DuPont社製)							
比較例 2	両末端トリエトキシシリル化ポリ エチレンオキシド (67重量部)	フェニルトリエト キシラン (33重量部)	タングストリン酸 (50重量部)	炭酸プロピレン (50重量部)	60℃ (水蒸気無し) 12時間	40 重量%	×	膜変質、破断の ため、測定不能
比較例 3	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タングストリン酸 (25重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	0 重量% (膜乾燥 処理後)	○	膜溶解のため、 測定不能
比較例 4	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	(硬化触媒として 塩酸添加)	-	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	37 重量%	○	測定限界以下
比較例 5	両末端トリエトキシシリル化ポリ テトラメチレンオキシド (100重量部)	-	タングストリン酸 (50重量部)	-	60℃ 水蒸気 100%RH下 12時間	62 重量%	×	膜溶解のため、 測定不能

【0119】表1～表4の結果より明らかなように、有機物質 (A)、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体 (B)、プロトン伝導性付与剤 (C)、及び水 (D) を含有し、(A) と (B) とが共有結合で結合した本発明のプロトン伝導性膜 (実施例1～20) は、いずれも耐熱性に優れ、かつ140℃で高いプロトン伝導性を示

した。これに対して、従来の代表的な電解質膜として用いられているフッ素系膜 (比較例1) では、膜の変質が見られ、また、上記 (A) ～ (D) の成分で本発明の要件を満たさない場合 (比較例2～5) は、いずれも膜のプロトン伝導性、耐熱性、機械特性などに問題があり、電解質膜としての実用性の面で明らかに劣っていた。ま

た、主鎖に4個未満の連結した炭素原子をもつ保水性樹脂を有機物質に添加した場合(実施例16~19)は、耐熱性が向上するばかりでなく、膜中の水の量が増加し、より高い伝導性を得ることができた。さらに、実施例1と実施例3とを比較すると判るように、製造工程においては、硬化反応中に水蒸気を加えると、ゾルゲル反応の効率化のみならず、膜中水分濃度の向上、ひいては伝導性の向上にもつながった。さらにまた、実施例10では、本発明のプロトン伝導性膜を用いた発電も確認できた。

【0120】

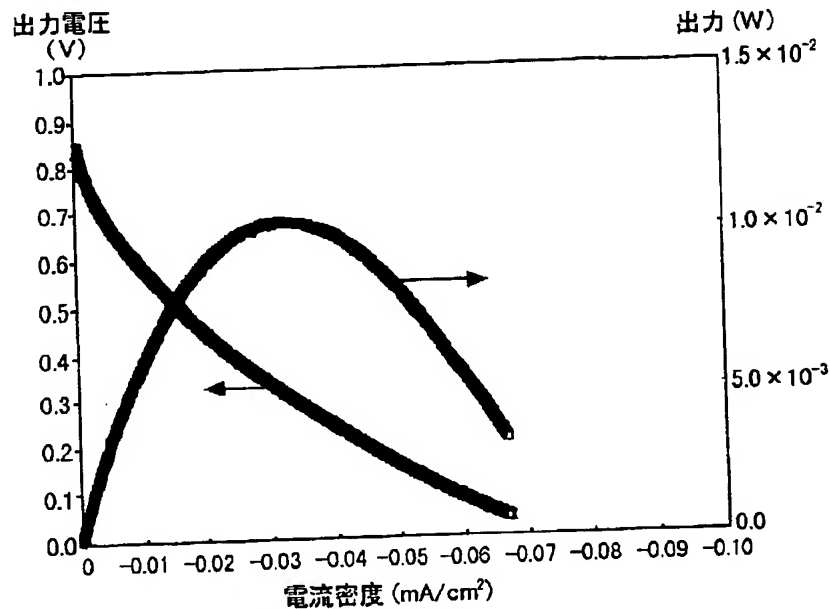
【発明の効果】有機物質と無機架橋体が結合した膜を形成することにより、充分な耐熱性を実現し、プロトン伝

導性付与剤と水を膜中に存在させることにより、高温においても良好なプロトン伝導性膜を得ることができた。これにより、近年注目を集めている高分子固体電解質型燃料電池の動作温度を100℃以上に上げることができ、この結果、発電効率の向上、触媒のCO非毒の低減を達成することができる。また、動作温度の向上は、廃熱利用によるコジェネシステムへの展開も考えられ、劇的なエネルギー効率の向上へとつながる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のプロトン伝導性膜を用いた燃料電池の燃料電池出力性能を、電気化学測定装置を用いて測定した結果を表すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 L 71/02

C 0 8 L 71/02

83/04

83/04

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

P

8/10

8/10

(74) 上記2名の代理人 100106596

(72) 発明者 野村 茂樹

弁理士 河備 健二

茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 本間 格

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研究所内

(72)発明者 杉本 俊哉
茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式
会社内
(72)発明者 西川 理
茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式
会社内

F ターム(参考) 4F070 AA59 GA07 GB03 GB05 GC02
4F071 AA51 AA66 AA81 AB25 AB28
AD01 AH15 BA02 BB02 BC01
4J002 BB01W BD12W BE00W BF01W
BG01W BG02W BG12W CH02W
CH023 CP02X CP08X DE027
DG046 DH026 DH046 DK006
DL008 EF006 GQ00 GQ02
5G301 CA30 CD01 CE01
5H026 AA06 CX04 EE11 EE17 EE18
HH00 HH05